

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-25574

⑤ Int. Cl.⁵

C 09 D 11/00
11/02

識別記号

PSZ
PTF A
PTH B

庁内整理番号

6917-4J
6917-4J
6917-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)1月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 インクジェットプリンタ用インク

⑰ 特 願 平2-130787

⑱ 出 願 平2(1990)5月21日

⑲ 発 明 者 丸 山 八 重 子 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 発 明 者 篠 塚 正 一 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 発 明 者 中 村 弘 人 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 発 明 者 官 林 憲 一 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 出 願 人 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 喜三郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェットプリンタ用インク

2. 特許請求の範囲

少なくとも顔料と第一の樹脂と非極性の絶縁性有機溶媒とを含むインクジェット用インクにおいて、前記顔料の表面を第二の樹脂により被膜処理することを特徴とするインクジェットプリンタ用インク。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はインク滴を飛翔させ記録紙等の媒体上に文字・画像を形成するインクジェットプリンタに供するインクに関する。

[従来の技術]

従来、インクジェット記録方式としてはコンテニューアスタイプとオンデマンドタイプの2つの

方式に大別することができる。このようなインクジェットプリンタに用いるインクとしては、染料を水に溶解させたインクが主流を占めている。

水性インクは、各種の水溶性染料を水または水及び水溶性有機溶剤からなる溶媒中に溶解、必要により各種添加剤が添加されたものが用いられている。

これらのインクジェット記録の長所としては、直接記録である為、プロセスが簡単である、インパクト方式ではない為に無騒音である、カラー化が容易である、高速記録が可能である、普通紙が使用できる為に低ランニングコストである、微小インク滴を吐出させる為に高解像の記録が可能である等の優れた特徴を有しておりその将来性が注目されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、前記の従来技術では、方式の違いにより多少異なるが、共通の技術的課題として、ノズル及びインク供給経路でのインク目詰まりなどがあげられる。

本発明者等は上記問題点を解決するために、有機溶剤に樹脂を溶解し、顔料を分散させたインクを提案したが、顔料の分散が不安定であり、インクとしての信頼性に問題があった。

また、この他の問題点として、樹脂を溶剤中に溶解させているために、顔料を被転写物に完全に定着させるだけの樹脂が残らず、乾式電子写真トナーと同等の高度の耐擦過性を得ることができなかった。

そこで、本発明はこの様な問題点を解決するものであり、その目的とするところは、記録ヘッドから微小液滴インクを吐出させ、被転写紙上に該インクを付着させ印刷を行なうインクジェット記録方式において、分散安定性が良好であり、更に乾式電子写真トナーと同等の高度の耐擦過性を有するインクジェットプリンタ用インクを提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明のインクジェットプリンタ用インクは、少なくとも、顔料と第一の樹脂と溶剤とから成り、
化鉄等)等がある。

これらの色材を被膜する壁膜材としては、分散媒となる非極性の絶縁性有機溶媒に不溶、或は半溶解する樹脂が好ましい。例を挙げるとスチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、エステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、無水マレイン酸樹脂、ビニルエーテル重合体、ポリカーボネート、ニトロセルロース、メラミンホルマリン樹脂、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。この他にも重合反応を起こすモノマーの組合せにより壁膜材は自由に選択することができる。

また顔料被膜の方法としては一般的なマイクロカプセルの作製方法が好ましく、例としてはコアセルベーション法、界面沈澱法、in-situ法、界面重合法、液中硬化被覆法、相分離法、静電的合体法等、顔料を樹脂被膜するのに適した方法を用いれば良い。

この後、溶液中に分散している、樹脂被膜した顔料をスプレードライイング法等により粉体状とす

必要に応じて分散剤を添加させるインクジェットプリンタ用インクにおいて、前記顔料の表面を第二の樹脂により被膜処理することを特徴とする。

[作用]

本発明のインクジェットプリンタ用インクは、顔料を樹脂により被膜することで、顔料表面の溶剤に対する濡れ性が向上し、溶剤中の顔料分散を安定させ、更に被膜樹脂が全ての顔料粒子の被転写物への接着剤として働くため、乾式電子写真トナーと同等の高度の耐擦過性を可能にするものである。

[実施例]

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明のインクジェットプリンタ用インクにおいて、内包する色材としては無機顔料(カーボンブラック等)、有機顔料(不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリノン系高級顔料、キナクリドン系高級顔料、ペリノン・ペリレン系高級顔料等)、金属酸化物(酸

る。
以上の方法により得られた樹脂被膜された顔料の粒径は0.01から5 μ mの範囲の物が望ましい。

本発明のインクジェットプリンタ用インクに用いた溶剤としては脂肪族炭化水素系、具体的にはエクソン化学社のアイソパー、フィリップス石油社のソルトロール、出光石油化学社のIPソルベント、石油ナフサではシェル石油社のナフサNo.1~No.6、そのほかの炭化水素系ではエクソン化学社のソールベツ、シェル石油社のシェルS. B. R.、シェルゾール、モービル石油社のペガゾール等があり、必要な特性としては引火点が30℃以上で毒性が少ないこと、臭気が少ないことである。これらは場合によって、二種以上を混合して用いることができる。

また、本発明のインクジェットプリンタ用インクに用いる樹脂としては前記絶縁性有機溶剤に相溶するものであれば何でもよいが、具体的には、テルペン樹脂、テルペンフェノール共重合体、エ

チルセルロース、ポリアクリルエステル、アミノ油変性アルキッド樹脂、塩化ポリプロピレン、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、石油系樹脂等がある。中でもテルペンフェノール系樹脂やロジン系樹脂がより好ましい。また、これらは場合によって、二種以上を混合して用いることができる。

また、必要に応じて適宜添加される分散剤としては、前記絶縁性有機溶剤に相溶、または安定的に微粒子分散できるものであればよく、その具体的な例としてはソルビタン脂肪酸エステル（ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等）、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリエチレングリコールジイソステアレート等）、ポリオキシエチレンアルキルフェニ

ルエーテル（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等）などのノニオン活性剤が適している。これらは場合によって、二種以上を混合して用いることができる。

本発明のインクジェットプリンタ用インクの調製法としては溶剤に樹脂を溶解し、必要に応じて分散剤を加え、樹脂被膜処理した顔料を加え、攪拌機で攪拌し、均一分散物とし、必要に応じて巨大粒子、ゴミ等を除くためフィルター等を通して濾過する。

インク物性としては、動作時の温度を0℃～50℃に設定した場合におけるインク粘度は、ヘッドの高速応答下におけるインクの供給安定性及びインクの滴形成飛翔安定性により30mPa.s以下が必要であり、更により高速応答性実現の為には2.0mPa.s～15.0mPa.sが好ましい。

本発明の実施例及び比較例について具体的に説明する。

(実施例・1)

1. 着色材成分

壁膜材 メラミンホルマリン樹脂

芯物質 カーボンブラック

(MA-100 三菱化成社製)

2. 分散媒成分

溶剤 ケロシン

(アイソパーM エクソン化学社製)

樹脂 特殊ロジンエステル

(スーパーエステルA-75

荒川化学社製)

分散剤 ソルビタントリオレエート

(ニッコールSO-30

日光ケミカルズ)

以下に本発明に着色成分の作製方法（顔料の樹脂被膜方法）を説明する。実施例1はメラミンホルマリン樹脂を壁膜材とするin-situ法により着色成分を製造したが、本発明の実施例の着色材成分はこれに限定されるものではなく、壁膜材の樹脂により自由に選択することができる。

具体的に本発明に用いた製造方法を以下に述べ

る。

1: 5%エチレン-マレイン酸共重合体溶液を作製する。

水を2000ccのビーカーに950g採り、この中に攪拌しながらエチレン-マレイン酸樹脂溶液50gを徐々に添加し50℃に加熱しながら更に攪拌する。

2: 5%エチレン-マレイン酸共重合体溶液を110g採り、20%NaOH溶液でpHを4.

5に調整する。

3: メラミンを6g採り、37%ホルマリン溶液24gを加え60℃で加熱溶解する。

4: 2の5%エチレン-マレイン酸共重合体110g中にカーボンブラック75gを乳化させる。

5: 粒径が整ったら3で調整したメラミン-ホルマリン溶液を30g添加し、更に希望の粒径となるまで（目安として4分）乳化させる。

6: 5の溶液を攪拌しながら、その中に水25gを添加し60℃で3時間攪拌する。

7: 3時間経ったら20℃以下に冷却してカプセ

ル化完了。

上記の方法により作製した着色材成分の分散液をスプレードライイング法で粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の着色材粒子を取り出し、前記の樹脂(特殊ロジンエステル)及び分散剤をケロシンに溶解したビヒクル中に再分散し、連心濾過法により、 $1\mu\text{m}$ 以下の着色材粒子だけを本発明のインクジェットブリント用インクに用いる。

以下、本発明の実施例2、3も同様な方法にて顔料の樹脂被膜をおこなった。

(実施例・2)

1. 着色材成分

壁膜材 スチレン樹脂

(クリスタレックス3100

理化ハーキュレス社製)

芯物質 C. I. Pigment Black 1

(Pigment Black 0101 山陽色素社製)

2. 分散媒成分

実施例・1と同様

実施例2のインクにおける顔料の樹脂被膜は、

(スーパーエステルA-75

荒川化学社製)

分散剤 ソルビタントリオレエート

(ニッコールSO-30

日光ケミカルズ社製)

比較例・1は前記樹脂及び分散剤を溶剤中に溶解させ、樹脂による被膜処理をせずに顔料をそのまま樹脂溶液に分散させた。

(比較例・2)

市販の乾式電子写真トナーによる複写サンプル

(比較例・3)

市販の水性インクジェット用インク

次に、本発明の実施例及び、比較例のインクの評価方法について説明する。

印字品質(滲み): 公知のインクオンデマンド型インクジェット装置に本発明の実施例及び比較例のインクを充填し、一般上質紙、ボンド紙、PPC用紙に対してビットイメージ印字、文字印字を行ない、印字品質(滲み)について評価し、

滲み無し ◎

一般に界面沈澱法と呼ばれる方法で行い、インク作製は実施例1と同様に行った。

(実施例・3)

1. 着色材成分

壁膜材 ポリエステル樹脂

(バイロン600

東洋紡社製)

芯物質 酸化鉄

(EPT-500

戸田工業社製)

2. 分散媒成分

実施例・1と同様

実施例3のインクにおける顔料の樹脂被膜は、一般に相分離法と呼ばれる方法で行い、インク作製は実施例1と同様に行った。

(比較例・1)

顔料溶剤分散型インクジェットインク

着色材 カーボンブラック

(MA-100

三菱化成社製)

溶剤 ケロシン

(アイソパーM

エクソン化学社製)

樹脂 特殊ロジンエステル

滲みほとんど無し ○

滲みややや有り △

滲み多い ×

によって分類した。

更に、印字の乾燥速度と分散安定性、耐擦過性について次のように評価をおこなった。

印字乾燥速度: ベタの印字をPPC用紙に行いPPC用紙にて擦り、紙に汚れのつかなくなる時間を評価し、

20秒以内 ◎

20~30秒以内 ○

30秒~40秒 △

40秒以上 ×

によって分類した。

分散安定性: グラインドゲージにて初期粒径 $1\mu\text{m}$ 以下であることを確認し、 70°C の恒温恒湿槽に2ヶ月間放置後の粒径変化を評価し、

粒径変化無し ◎

$1\sim 3\mu\text{m}$ ○

$3\sim 5\mu\text{m}$ △

5 μ m以上 ×
 によって分類した。

耐擦過性：印字品質と同様に、PPC用紙に文字印字を行ったサンプルのインクドット面を200gの荷重をかけたクリップで1回擦り、元のドット面積に対する汚れの広がり进行评估し、

- 10%以下の汚れ ◎
- 10～20%の汚れ ○
- 20～50%の汚れ △
- 50%以上の汚れ ×

によって分類した。

以上の評価方法により、本発明の実施例及び比較例のインクを評価した。

第17頁から第19頁に本発明の実施例及び比較例の組成比率を示す。

第1表の結果から、顔料を樹脂被膜した実施例1～3は顔料を被膜処理していない比較例1に比べ分散安定性が向上し、耐擦過性は乾式電子写真トナーである比較例2と同等な結果を示す。

また、印字品質、印字乾燥性においては、顔料

の溶剤分散型インクである実施例1～3及び比較例1は比較例3の水性インクに比べ滲みがなく、乾燥も早い。

乾式トナーである比較例2及び市販の水性インクである比較例3は分散型インクに該当しない為、分散安定性の評価は実施しなかった。また、比較例2は印字乾燥性の評価は実施しなかった。

(実施例1)

顔料

カーボンブラック(三菱化成)(被覆) 10.0%

溶剤

アイソパーL(エクソン化学) 74.8%

樹脂

特殊ロジンエステル(荒川化学) 15.0%

分散材

ソルビタントリオレート(日光ケミカルズ) 0.2%

(実施例2)

顔料

C. I Pigment Black(被覆)(山陽色素) 10.0%

溶剤

アイソパーL(エクソン化学) 74.8%

樹脂

特殊ロジンエステル(荒川化学) 15.0%

分散材

ソルビタントリオレート(日光ケミカルズ) 0.2%

(実施例3)

顔料

酸化鉄EPT-500(戸田工業)(被覆) 10.0%

溶剤

アイソパーL(エクソン化学) 74.8%

樹脂

特殊ロジンエステル(荒川化学) 15.0%

分散材

ソルビタントリオレート(日光ケミカルズ) 0.2%

(比較例1)

顔料

カーボンブラック(三菱化成)(被覆なし) 10.0%

溶 剤

アイソパー L (エクソン化学) 74.8%

樹 脂

特殊ロジンエステル (荒川化学) 15.0%

分散材

ソルビタントリオレエート (日光ケミカルズ)

0.2%

(比較例 2)

乾式電子写真トナー複写サンプル

(比較例 3)

市販水性インク

評 価 結 果	実 施 例		
	1	2	3
1: 印字品質 (にじみ)	◎	◎	◎
2: 印字乾燥速度	◎	◎	◎
3: インク分散安定性	○	○	○
4: 耐擦過性	◎	◎	◎
評 価 結 果	比 較 例		
	1	2	3
1: 印字品質 (にじみ)	◎	◎	×
2: 印字乾燥速度	◎	—	△
3: インク分散安定性	△	—	—
4: 耐擦過性	△	◎	○

第 1 表

【 発 明 の 効 果 】

以上述べてきたように、樹脂により被膜処理した顔料を分散させた本発明のインクジェットプリンタ用インクを用いれば、従来より問題となっていた、分散安定性が向上し、更に印字面の耐擦過性が向上し乾式電子写真トナーと同等の高度なレベルを可能にする効果を有する。

以上

出願人 セイコーエプソン株式会社

代理人弁理士 鈴木喜三郎 他 1 名